

①日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開
昭52-84240

①Int. Cl.²
C 09 J 3/00

識別記号

②日本分類
24(5) A 011
25(1) D 8
12 A 5

庁内整理番号
7102-48
6958-45
6567-42

④公開 昭和52年(1977)7月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤防食剤および接着助剤

②特 願 昭51-160781

②出 願 昭51(1976)12月28日

優先権主張 ②1975年12月31日 ③西ドイツ国
③P 2559259.0

⑦発 明 者 ユルゲン・アモルト
ドイツ連邦共和国トロイスドル
フ・ジークラー・ウビールシュ
トラッセ9

同 ハインツ・ネストラー

⑦出 願 人 ドイツ連邦共和国トロイスドル
フ・エシユマール・レンブラン
トシュトラッセ73
ダイナミート・ノーベル・アク
チエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国トロイスドル
フ・ベチルク・ケルン(番地な
し)
⑦代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデル
ホフ 外1名

明 細 書

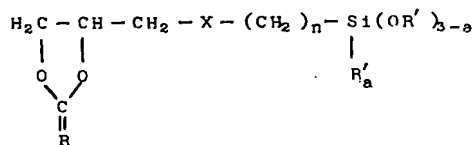
1 発明の名称

防食剤および接着助剤

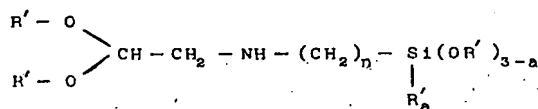
2 特許請求の範囲

1. 無機、酸化または金属性の表面を、防食または、これら表面と有機系重付加化合物および/または重縮合化合物および/または重合化合物との間の接着を改善する目的で処理するための、マスキングされた官能基を有するシランより成る防食剤および接着助剤

2. シランとして、一般式:



または



[式中、 $n = 1 \sim 8$ 、 a は等しく0または1であればよく、 R は酸素基または2つの水素原子を表わし、 X は酸素原子または硫黄原子を表わし、かつ R' は等しいかまたは異なるアルキル基を表わし、これは場合により酸素原子により中断されていてもよい]の化合物を使用することを特徴とする。特許請求の範囲第1項記載の防食剤および接着助剤

3 発明の詳細な説明

本発明は、マスキングされた官能基を有するシランより成る、防食剤および、有機ポリマーおよび、無機、酸化および/または金属性の表面間の接着助剤に関する。

ガラスより成る繊維または織物、もしくは金属板を、無数の有機ポリマーで片面または両面を被覆し、こうしてこれら材料から積層材料または複合材料を製造することはすでに公知である。さらに、フェノールホルムアルデヒド樹脂およびアミノ樹脂型の縮合生成物を結合剤として、例えば鋳物工業で使用する事がすでに久

しく公知である。

しかしながら有機および無機成分間の良好な接着は、接着剤なしに得られない、それというのもこの成分を境界面で他の助剤なしに固着させることは、材料に必要な機械的特性値を得るために不十分だからである。例えば西ドイツ国特許明細書第1010941号には、ビニル基を含有する有機珪素化合物を使用する酸化性材料の前処理が記載されている。さらに西ドイツ国特許明細書第1242358号には、この目的のために、アミノ基を有する有機珪素化合物の使用が提案されている。しかしながら多くの用途には、これらの接着助剤で得られた接着強度が不十分であるか、または透明度が、なかなくガラス積層材料において不十分である。また、無機、金属または酸化性表面の被膜は機械的応力に対してきりだけ抵抗性であるのが有利である。

さらに実際に、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシランを樹脂成分に対し使用する場

〔式中、 $n = 1 \sim 8$ 、有利に $2 \sim 4$ 、であればよく、 R は1つの酸素基または2つの水素原子を表わし、 X は酸素または硫黄を表わし、 R' はC原子数 $1 \sim 8$ を有する等しいかまたは異なるアルキル基を表わし、これは場合により1つの酸素原子により中断されていてもよく、かつ a は等しく0または1であればよい〕。

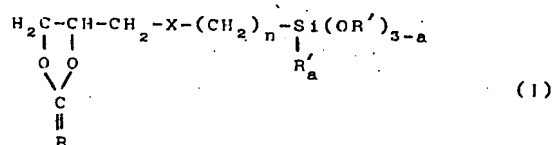
一般に、式Iの化合物の製造は、西ドイツ国特許公開公報第2159991号に記載された方法で行なわれる。式IIの化合物は、例えば、相応するω-ハロゲン化アルキルトリアルコキシシランをアミノアセタールと反応させることにより製造されることができ。

一般にこれらシランは、酸性領域内で使用される。この場合これらは分解され、かつこの場合相応するジオールをいしは、カルボニル基を含有するシランを形成する。しかしながらこれらシランは、殊に有機ポリマーとしてアミノ樹脂またはメラミン樹脂を使用する場合に、アルカリ性領域内で使用することも可能である。

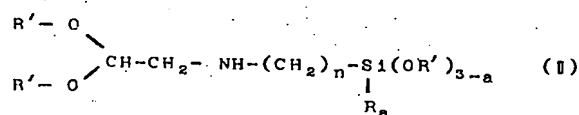
特開昭52-84240(2)

合、該アミノシランの初期陽性の接着補助効力が、フラン樹脂を除く種々の樹脂、例えばフェノールレゾール樹脂またはエポキシ樹脂中の長い貯蔵期間後に不活性になるということが明白になつた。ところでこの課題を解決するため、無機、酸化または金属性の表面を、マスキングせる官能基を含有するシランで処理した場合、重付加化合物、重縮合化合物および重合化合物に対する高められた接着強度もまた改善された防食性をも得られるということが見出された。

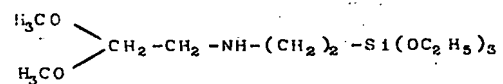
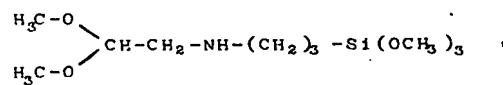
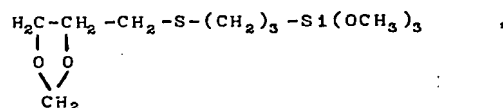
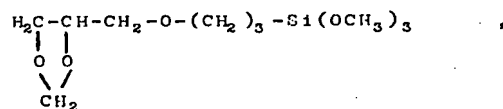
マスキングされた官能基を含有するシランは下式の化合物である：



および



シランの例として以下の化合物が挙げられる：



マスキングされた官能基を有するシランより成る本発明による接着助剤を使用して製造せる、有機結合剤および無機酸化物または金属より成る複合体は、標準被検体での曲げ試験における湿潤強度測定値が示すような接着改善により、

著るしく改善された機械的強度を示す。

無機ベースに対するその接着性が改善される有機結合剤は、例えばエポキシ樹脂、ウレタン樹脂またはポリエステル樹脂のような重付加生成物、例えば、アルデヒドをフェノールおよび/または尿素ないしはその誘導体と縮合させることにより得られる常温硬化および/または熱硬化性樹脂のような重縮合生成物、および例えば、ポリハロゲン化ビニルおよび/または、塩化ビニルおよび、ビニルアセテート、エチレン、メタクリル酸エステルをベースとする重合生成物を包含する。また、カプロラクタムをベースとするポリマーまたは他のポリマーの接着が本発明により改善されることができ。

無機系の、酸化表面を有する成分として、例えば、ガラス、石英、珪藻土、砂、アスベスト、雲母、コランダム、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられる。なかんずく適当な面は、鉄、銅、亜鉛、アルミニウム、錫およびチタンの面である。

より行なわれる。酸性の水溶液を使用する場合、前記式Ⅱの化合物において、アセタールないしはケタール基がアルデヒドないしはジオール基に変換される。

溶剤としては、アルコール、エーテル、ガソリン、塩素化炭化水素および芳香族炭化水素を使用することができる。しかしながら有利に、例えば水およびその、前述の有機溶剤との混合物のような不燃性溶剤が使用される。

シランを使用する処理が終了した後、溶剤を蒸発させかつ場合により硬化させるために熱処理することにより含浸を終了させてよい。

これに対し、シランを有機ポリマーに添加するかまたはポリマー中へ、無機材料を添加する前に自体公知の方法により混入する場合、有利に無機材料の表面積の大きさに応じ、ポリマーに対し0.05～10重量%、有利に0.1～2重量%のポリマー中シラン濃度を使用する。それぞれ使用すべき量は、使用せる結合剤の種類および無機材料による。例えば、結合剤として銅

無機成分は、例えば、繊維、フリース、ロービング、粉末、マットまたは織物等であることができる；金属は、例えば、粉末、鋳または針金の形で使用される。

殊に工業的に重要なのは、ガラス織物、ガラス繊維の前処理、並びに平面ガラスおよび平面金属の前処理であり、これらは無数の有機ポリマーを使用して複合材料に加工される。

本発明による技術的利点は、無機金属ベースを本発明によるシランで処理することにより、該シランを、噴射、浸漬するかまたは塗布することによつて施すことにより、もしくは本発明によるシランを接着助剤としてポリマー中へ添加することにより得ることができる。

シランを直接に表面へ施す場合、シランは有利に溶液の形で使用される。使用される溶液は、溶解せる接着剤を、0.05～5重量%、有利に0.1～2重量%の濃度で含有する。有利にシランの塗布は、処理すべき成形体を、シランの酸性またはアルカリ性溶液中へ浸漬することに

型および中子で使用する常温硬化性フラン樹脂の場合、0.1～0.3重量%の量を使用する。シランを結合剤中へ導入するには、これを自体公知の方法により樹脂に、均質な分配が生じるように混入すれば十分である。

樹脂と本発明によるシランとの混合は、樹脂-アミノシラン混合物に対するもう1つの利点を示す。該混合物の貯蔵安定性は、殊に樹脂としてフェノールレゾール樹脂が使用された場合、アミノ基含有シランが混入された比較可能な樹脂におけるよりも明白に良好である。

以下に本発明を実施例につき詳説する。

例 1

水で湿潤処理せるガラス繊維を、酢酸で酸性化せる、 $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})_2\text{-CH-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ の2.5%溶液に1分間浸漬する。引き続きこの繊維を、過剰量の溶液を滴下除去せる後に15分130℃で乾燥する。

その後、この方法で処理せるガラス繊維を、エポキシ樹脂に浸漬し、FRP丸棒に加工する。

この丸棒の硬化は、130℃で17時間にわたり行なわれる。このようにして得られた被検体により、ドイツ工業規格 DIN 53452 号により曲げ強度を測定する。この場合1回宛の測定を、硬化直後におよび、72時間にわたり沸騰水中に貯蔵した後に行なり。

比較のために、同様の方法で製造されたが、但しアミノプロピルトリエトキシシランで処理したガラス繊維を含有する被検体を使用する。

ブランクの被検体は、水処理しただけのガラス繊維を含有する。結果は下表から明白である。

第 1 表

FRP (エポキシ樹脂) 丸棒の曲げ強度 (kg/cm)		
使用したシラン	曲げ強度	
	硬化直後	水中貯蔵後
—	9800	3500
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	9500	7900
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	11400	9600

第 2 表

樹脂成分+シラン 試験棒の曲げ強度 (kg/cm)		
(試験番号)	5 時間後	5 時間および加湿貯蔵 24 時間後
0 (シランなし)	16	12
a	35	36
b	33	25

例 3

大きさ $15 \times 8 \text{ cm}$ の脱脂せる銅板を、4-(3'-トリメトキシシリルプロポキシメチル)-1,3-ジオキソランの10%アルコール性酢酸溶液に多数回浸漬し、引続き1時間130℃で乾燥した。表面に、固着した硬質フィルムがあり、これはナイフで掻くことにより除去することができない。

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ
(ほか1名)

例 2

鋳型用砂 (Halterner Sand) H 32 1000 重量部に、接着助剤 0.3 重量部を混入したフラン樹脂 1.5 重量部、および硬化剤 (75% H_3PO_4) 6 重量部を混合した。この混合物を、ガラス繊維を入れた試験棒型中へ充填し、かつガラス繊維を入れて突固め装置 (Rammgerät) で3回突固め衝撃を加えることにより圧縮する。引続きこの棒を室温で硬化させる。その場合半分の棒で5時間後に初期曲げ強度を、ガラス繊維入り強度の試験装置を使用して測定する。

第2の半分の棒を24時間飽和水蒸気中に貯蔵し、その後に曲げ試験を行つた。

接着助剤として、 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (試験 a) および $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (試験 b)



を使用した。結果は下表から明白である。